

10

27 SEP 2004

10/509023
PCT/JP03/03702

日本国特許庁

18.04.03

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月 2日

出願番号

Application Number:

特願2002-193077

[ST.10/C]:

[JP2002-193077]

REC'D 09 MAY 2003

WIPO

PCT

出願人

Applicant(s):

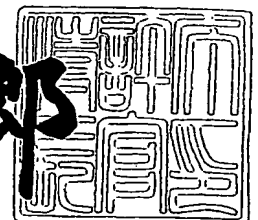
住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3023849

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P154558
 【提出日】 平成14年 7月 2日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C08G 59/32
 【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 藤木 徹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 森 俊樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 内藤 茂樹

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002- 90986

【出願日】 平成14年 3月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

熱硬化性樹脂組成物及び該組成物を有効成分とする接着性フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

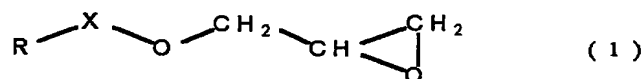
下記 (A) 及び (B) 成分を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

(A) : アルキル置換基を有するフェノールノボラック、二重結合を含む脂肪族化合物のフェノール付加物、及び二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のフェノール樹脂

(B) : 下記 (b₁) と (b₂) とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

(b₁) エチレン及び／又はプロピレン

(b₂) 下記一般式 (1) で表される単量体



(式中、R は二重結合を有する炭素数 2 ～ 18 の炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換していてもよい。X は単結合又はカルボニル基を表す。)

【請求項 2】

アルキル置換基を有するフェノールノボラックが、炭素数 2 ～ 20 のアルキル基を置換したフェノールとホルマリンとの縮合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

(b₂) に由来する構造単位の含有量が (B) 成分のエポキシ基含有エチレン系共重合体 100 重量部に対して、1 ～ 30 重量部であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

(B) 成分が、(b₁) と (b₂) と下記 (b₃) とを重合して得られる共重合体であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物

(b₃) : エチレンと共重合可能な官能基を有し、エポキシ基と反応し得る官能基を有しない単量体であって、(b₁) 及び (b₂) とは異なる単量体

【請求項 5】

(B) 成分のエポキシ基含有エチレン系共重合体における (b₁) に由来するエチレン単位の含有量が、(B) 成分 1 0 0 重量部に対し、3 0 ~ 7 5 重量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

(A) 成分、及び (B) 成分の重量比率が、(A) / (B) = 4 / 9 6 ~ 5 0 / 5 0 であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

熱硬化性樹脂組成物が、酸化防止剤 (C) を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

(C) 成分として、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項 7 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を押出成形してなる接着性フィルム。

【請求項 1 0】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物と下記 (D) 成分とを含有する接着剤。

(D) : 有機溶媒及び／又は水

【請求項 1 1】

(D) 成分 1 0 0 重量部に対する (A) 及び (B) 成分合計重量が 1 0 ~ 1 5 0 重量部であることを特徴とする請求項 1 0 に記載の接着剤。

【請求項 1 2】

請求項 1 0 又は 1 1 に記載の接着剤を支持基材に塗工し、乾燥して得られる接着性フィルム。

【請求項 1 3】

請求項 9 又は 1 2 に記載の接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化して得られる積層体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フェノール樹脂と、エポキシ基含有エチレン系共重合体とからなる熱硬化性樹脂組成物；該組成物を押出成形して得られる接着性フィルム；該組成物と溶媒とからなる接着剤；該接着剤を支持基材に塗工し、乾燥して得られる接着性フィルム；接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化して得られる積層体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、電気・電子部品の分野では、軽薄、短小化が進められており、半導体封止材料、太陽電池や E L（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／基板間のダイボンディングシート、基板間の層間絶縁層などの電気・電子部品用接着剤としては、ハンダ等に対する耐熱性（以下、ハンダ耐熱性という）に加え、低弾性率、薄膜化が求められている。そして、電気・電子部品の製造工程を簡略化するために、接着剤の硬化前の形態としては、ドライフィルム状であることが求められている。

一方、アルキル基を有しないフェノールとホルムアルデヒドとから得られるフェノールノボラックに、エポキシ基含有エチレン系共重合体を混合して得られる熱硬化性樹脂組成物が脆性破損に対して強靱な硬化物を与えることが特開昭 5 3 - 1 2 6 0 5 3 号公報に開示されている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、アルキル基を有しないフェノールとホルムアルデヒドとから得

られるフェノールノボラックを用い、これにエポキシ基含有エチレン系共重合体を混合して得られた組成物を得、有機溶媒に溶解したのち、支持基材に塗工したのち、乾燥して得られた接着性フィルムについて検討したところ、該接着性フィルムは不透明であり、フィルム加工性が十分ではないことが明らかになった。続いて、該接着性フィルムに被着体として電気・電子部品を積層し熱硬化して接着したところ、得られた積層体のハンダ耐熱性が不十分であることも明らかになった。

本発明の目的は、フィルム加工性及びハンダ耐熱性に優れた接着性フィルムを与える熱硬化性樹脂組成物を提供することである。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のフェノール樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物が、かかる課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

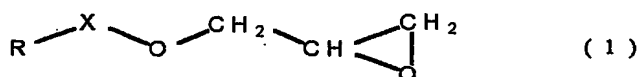
すなわち、下記（A）及び（B）成分を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物；

（A）：アルキル置換基を有するフェノールノボラック、二重結合を含む脂肪族化合物のフェノール付加物、及び二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物からなる群から選ばれる少なくとも1種のフェノール樹脂

（B）：下記（b₁）と（b₂）とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

（b₁）エチレン及び／又はプロピレン

（b₂）下記一般式（1）で表される単量体



（式中、Rは二重結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換していてもよい。Xは単結合又はカルボニル基を表す。）

【 0 0 0 5 】

該組成物を押出成形してなる接着性フィルム；該組成物と溶媒とからなる接着剤

；該組成物を接着剤層として含有する接着性フィルム；接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化して得られる積層体である。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられる（A）成分とは、アルキル置換基を有するフェノールノボラック、二重結合を含む脂肪族化合物のフェノール付加物、及び、二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物からなる群から選ばれる少なくとも1種のフェノール樹脂である。

【0007】

ここで、アルキル置換基を有するフェノールノボラックとは、フェノールに結合した水素原子の少なくとも1個が炭素数2～20のアルキル基に置換されたフェノールと、炭素数1～4程度のアルデヒドとの縮合物である。

アルキル基としては、例えば、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、脂環式アルキル基などが挙げられ、具体的には、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデカニル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ドデシル基などの直鎖状アルキル基；イソプロピル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基などの分岐状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの脂環式アルキル基などが挙げられる。

アルキル基としては、中でも、炭素数4～18程度のアルキル基が好ましい。

【0008】

炭素数1～4程度のアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド、グリオキシル酸、パラホルムアルデヒドなどの炭素数1～4程度のアルデヒドが挙げられ、中でもホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラホルムアルデヒドが好ましく、とりわけ、ホルムアルデヒドが好適である。

【0009】

得られる硬化物が相溶性を示す限り、本発明のアルキル置換基を有するフェノールノボラックには、無置換のフェノールを共重合させてもよいが、フェノールノボラックとして無置換のフェノールを実質的に含有しないことが好ましい。

本発明のアルキル置換基を有するフェノールノボラックは、通常、アルキル置換基を有するフェノールを2～5程度有するフェノールノボラックを主成分とするものである。

アルキル置換基を有するフェノールノボラックとして、例えば、「ヒタノール1501（登録商標）」（日立化成（株）製）、「タッキロール101（登録商標）」（田岡化学工業（株）製）、「タマノール7508（登録商標）」（荒川化学工業（株）製）などの市販のアルキル置換基を有するフェノールノボラックを用いてもよい。

【0010】

二重結合を含む脂肪族化合物のフェノール付加物とは、ポリブタジエンなどの共役ジエン化合物の単独重合物や、 α -オレフィンと共役ジエン化合物との共重合物などの二重結合を含む脂肪族化合物にフェノール、クレゾール、レゾルシン、前記アルキル置換基を有するフェノール等のフェノール類を反応させたものである。フェノール類としては、中でもフェノールが好適である。

二重結合を含む脂肪族化合物のフェノール付加物として、例えば、日石特殊フェノール樹脂「PP」シリーズ（日本石油化学（株）製）、日石特殊フェノール樹脂「DPP」シリーズ（日本石油化学（株）製）、日石特殊フェノール樹脂「DPA」シリーズ（日本石油化学（株）製）などが市販されている。

【0011】

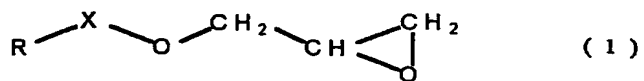
二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物とは、セスキテルペンなどのテルペン系樹脂などの二重結合を含む脂環式化合物にフェノール類を反応させたものである。フェノール類としては、中でもフェノールが好適である。

二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物として例えば、「YP-90LL」（ヤスハラケミカル（株）製）などの市販品を用いてもよい。

二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物としては、ポリブタジエンとテルペン系樹脂との混合物等とフェノールとの反応生成物なども含まれる。

【0012】

本発明に用いられる（B）成分とは、エチレン及び／又はプロピレンの（ b_1 ）と、下記一般式（1）



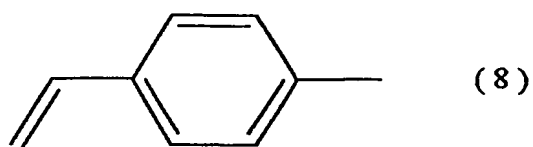
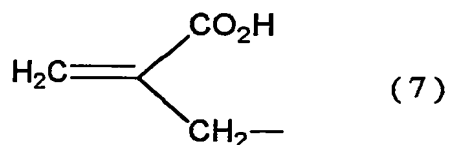
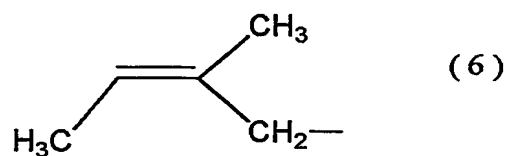
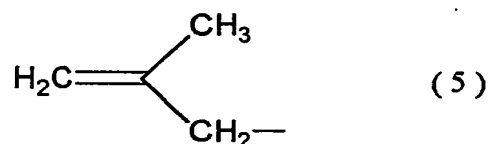
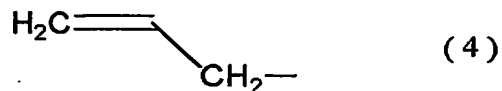
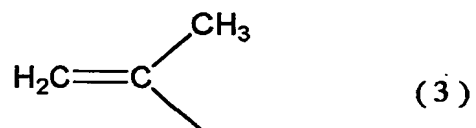
(式中、Rは二重結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換していてもよい。Xは単結合又はカルボニル基を表す。)

で表される単量体 (b_2) とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体である。

中でも、(b_1) としては、エチレンが好ましい。

【0013】

(b_2) における、一般式 (1) のRとしては、例えば、下記式 (2) ～ (8) などの置換基が挙げられる。



【0014】

また、一般式（1）に記載されているXは、一般式（1）中の酸素原子と置換基Rが直接結合した単結合や、カルボニル基を表す。

（b₂）を具体的に例示すれば、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、及びスチレン-p-グリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテルならびにグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート及びイ

タコン酸グリシジルエステル等の不飽和グリシジルエステル等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

(B) 成分における、 (b_2) に由来する構造単位の含有量としては、(B) 成分のエポキシ基含有エチレン系共重合体 1 0 0 重量部に対して、通常、 (b_2) 単位が 1 ~ 3 0 重量部程度である。 (b_2) 単位が 1 重量部以上であると、得られる接着性フィルムの接着性が向上する傾向にあることから好ましく、3 0 重量部以下であると、接着性フィルムの機械的強度が向上する傾向にあることから好ましい。

また、(B) 成分における (b_1) に由来する構造単位の含有量としては、(B) 成分のエポキシ基含有エチレン系共重合体 1 0 0 重量部に対し、 (b_1) 単位が 3 0 ~ 9 9 重量部程度であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

(B) 成分には、 (b_1) 及び (b_2) に加えて、 (b_1) 及び (b_2) とは異なる単量体であって、ビニル基、アルキレン基などのエチレンと共重合可能な官能基を有する単量体（以下、 (b_3) という）を重合させてもよい。尚、 (b_3) には、カルボキシル基 ($-COOH$) や酸無水物基 ($-CO-O-CO-$) などのエポキシ基と反応し得る官能基を含有してはならないが、エステル基はエポキシ基と反応しないことから含有していてもよい。

【 0 0 1 7 】

(b_3) の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸 t -ブチル及びメタクリル酸イソブチル等の炭素数が 3 ~ 8 程度のアルキル基を有する α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル；酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、イソノナン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等の炭素数 2 ~ 8 程度のカルボン酸を有するビニルエステル；プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどの炭素数 3 ~ 2 0 程度の α -オレフィン；ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン

などのジエン化合物；塩化ビニル、スチレン、アグリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのビニル化合物などが挙げられる。

(b_3) としては、中でも、プロピレン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸メチルが好適である。

【 0 0 1 8 】

(B) 成分における (b_3) に由来する構造単位の含有量としては、(B) 成分のエポキシ基含有エチレン系共重合体 1 0 0 重量部に対して、通常、0 ~ 7 0 重量部程度であり、中でも、5 ~ 6 0 重量部程度が好ましい。この含有量が、7 0 重量部以下であると、高圧ラジカル法等により (B) 成分を容易に製造し得る傾向にあることから好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明における (B) 成分は、ブロック共重合体、グラフト共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体のいずれであってもよく、例えば、特許第 2 6 3 2 9 8 0 号公報記載のプロピレン・エチレンブロック共重合体に (b_2) をグラフトさせた共重合体、特許第 2 6 0 0 2 4 8 号公報記載のエチレン・エポキシ基含有モノマー共重合体に α , β -不飽和カルボン酸エステルをグラフトさせた共重合体等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

本発明における (B) 成分の製造方法としては、例えば、原料となる単量体を、エチレン及びラジカル発生剤の存在下に、5 0 0 ~ 4 0 0 0 気圧程度、1 0 0 ~ 3 0 0 °C 程度、適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下又は不存在下に共重合させる方法；ポリエチレン系樹脂に (b_2) などの原料となる単量体をラジカル発生剤とともに混合し、押出機中で熔融グラフト共重合させる方法などが挙げられる。ここで、ポリエチレン系樹脂とは、(b_1) の単独重合体、あるいは (b_3) と (b_1) とからなる共重合体などである。

【 0 0 2 1 】

本発明の (B) 成分としては、JIS K7210 に準拠して測定した MFR (メルトフローレート) が、通常、1 9 0 °C、2 . 1 6 k g 荷重で 3 0 ~ 1 0 0 0 g / 1 0

分程度であり、とりわけ50～500g/10分程度であることが好ましい。MF
Rが30以上の場合は得られる熱硬化性樹脂組成物の流動性が向上し、被着体の
表面に凹凸部があってもそれを容易に埋め込む傾向にあることから好ましい。ま
た、1000以下の場合には、得られる熱硬化性樹脂組成物のハンダ耐熱性が向
上する傾向にあることから好ましい。

【0022】

(B)成分として、例えば、「ボンドファースト(登録商標)」シリーズ(住
友化学工業(株)製)、「セポルジョンG(登録商標)」シリーズ(住友精化(株)製)、「レクスパールRA(登録商標)」シリーズ(日本ポリオレフィン(株)製)などの市販品を使用することができる。

【0023】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A)成分と(B)成分を混合してなるもの
であり、該熱硬化性樹脂組成物は、通常、(A)成分と(B)成分とが相溶して
いる。

熱硬化性樹脂組成物における(A)成分及び(B)成分の重量比率としては、
通常、 $(A)/(B) = 4/96 \sim 50/50$ 程度である。

また、熱硬化性樹脂組成物には、(A)及び(B)成分の硬化反応を促進させ
るため、アミン化合物、イミダゾール類、有機リン化合物などのエポキシ樹脂の
硬化促進剤を含有させてもよい。

【0024】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は(A)成分、(B)成分に加えて酸化防止剤(C)
を含有することにより、該組成物をフィルム化した際に、「フッシュアイ」
と呼ばれる不均一な異物の発生を抑制したり、該組成物及び該組成物から得られ
る接着性フィルムの保管安定性が向上する傾向にあることから好ましい。

本発明における(C)成分としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン
系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等が挙げられる。酸化
防止剤として2種類以上の酸化防止剤を組み合わせ使用してもよく、とりわけ
、ゲル防止効果及び着色の観点からフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤
及びイオウ系酸化防止剤のいずれも使用することが好適である。

【0025】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-アミル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-オクチル-4-*n*-プロピルフェノール、2, 6-ジシクロヘキシル-4-*n*-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-2-エチル-6-*t*-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-*t*-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-*n*-ブチル-6-イソプロピルフェノール、*d*1- α -トコフェロール、*t*-ブチルヒドロキノン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-*p*-クレゾール]、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、

【0026】

2, 2'-ブチリデンビス(2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、*N*, *N*'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、トリス(2, 6-ジメ

チル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル) イソシアヌレート、トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、トリス [(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、

【0027】

トリス (4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2, 4-ビス (*n*-オクチルチオ) -6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、テトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) テレフタレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2- $\{\beta$ -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} エチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、2, 2-ビス [4-(2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイルオキシ)) エトキシフェニル] プロパン、 β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ステアリルエステルなどが挙げられる。

【0028】

これらの中では、 β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ステアリルエステル、テトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、*d*1- α -トコフェロール、トリス (2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル) イソシアヌレート、トリス [(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2- $\{\beta$ -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} エチル] -2

， 4， 8， 10-テトラオキサスピロ [5， 5] ウンデカンが好ましい。

【0029】

フェノール系酸化防止剤として、市販品のフェノール系酸化防止剤を使用して
もよく、例えばイルガノックス1010 (Irganox 1010、チバ・スペシャルティ
ー・ケミカルズ製)、イルガノックス1076 (Irganox 1076、チバ・スペシャ
ルティー・ケミカルズ製)、イルガノックス1330 (Irganox 1330、チバ・ス
ペシャルティー・ケミカルズ製)、イルガノックス3114 (Irganox 3114、チ
バ・スペシャルティー・ケミカルズ製)、イルガノックス3125 (Irganox 31
25、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製)、スミライザーBHT (Sumilize
r BHT、住友化学製)、シアノックス1790 (Cyanox 1790、サイテック製)、
スミライザーGA-80 (Sumilizer GA-80、住友化学製)、ビタミンE (エー
ザイ製) などが挙げられる。

【0030】

フェノール系酸化防止剤として、2種類以上のフェノール系酸化防止剤を使用
してもよい。

本発明の組成物におけるフェノール系酸化防止剤の配合量は、成分(A) 10
0重量部に対し、通常、0.005～2重量部程度、好ましくは0.01～1重
量部程度、さらに好ましくは0.05～0.5重量部程度である。

【0031】

リン系酸化防止剤としては、例えばトリオクチルホスファイト、トリラウリル
ホスファイト、トリデシルホスファイト、(オクチル)ジフェニルホスファイト
、トリス(2，4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホス
ファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)
ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(ト
リデシル)-1，1，3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ
フェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C₁₂～C₁₅混合アルキル)-
4，4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-
4，4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジホス
ファイト、トリス(3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスフ

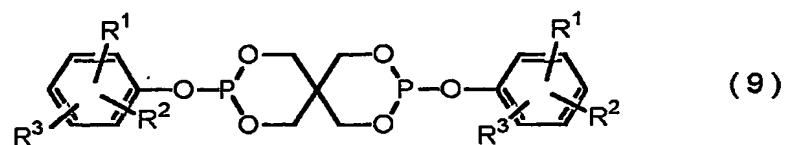
アイト、トリス（モノ・ジ混合ノニルフェニル）ホスファイト、

【0032】

水素化-4, 4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス（オクチルフェニル）ビス[4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）]-1, 6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル（4, 4'-イソプロピリデンジフェノール）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス[4, 4'-イソプロピリデンビス（2-tert-ブチルフェノール）]ホスファイト、ジ（イソデシル）フェニルホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンビス（2-tert-ブチルフェノール）ビス（ノニルフェニル）ホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、ビス（2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル）エチルフォスファイト、2-[{2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ[d, f][1.3.2]-ジオキサホスフェピン-6-イル} オキシ]-N, N-ビス[2-[{2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ[d, f][1.3.2]-ジオキサホスフェピン-6-イル} オキシ]エチル]エタンアミン、6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ[d, f][1.3.2]-ジオキサホスフェピンなどが挙げられる。

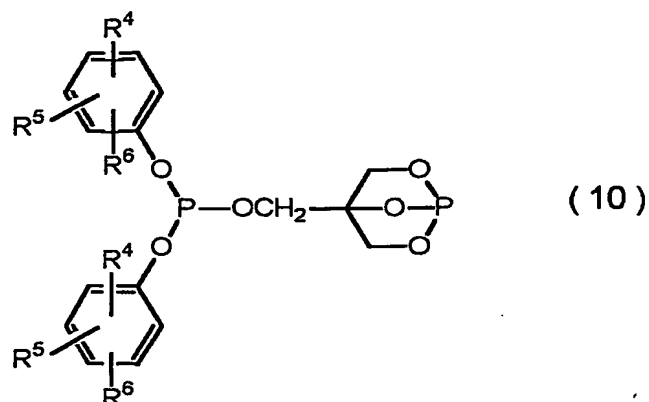
【0033】

また、ビス(ジアルキルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトエステルとしては、下記一般式(9)



(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～9程度のアルキル基等を表す。)

で示されるスピロ型、又は、下記一般式(10)



(式中、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～9程度のアルキル基等を表す。)

で示されるケージ形のものなどが挙げられる。

このようなホスファイトエステルは、通常、一般式(9)と(10)の混合物が使用される。

【0034】

ここで、 $R^1 \sim R^6$ がアルキル基の場合、分枝のあるアルキル基が好ましく、中でも t -ブチル基が好適である。

また、フェニル基における $R^1 \sim R^6$ の置換位置は、2，4，6位が好ましい。

【0035】

ホスファイトエステルの具体例としては、ビス(2，4-ジ- t -ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2，6-ジ- t -ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられ、また、炭素とリンとが直接結合した構造を持つホスフォナイトとしては、例えば、テトラキス(2，4-ジ- t -ブチルフェニル)-4，4'-ビフェニレンジホスフォナイトなどの化合物が挙げられる。

【0036】

リン系酸化防止剤として、市販品を使用することもでき、例えばイルガフオス168(Irgafos 168、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガフオス12(Irgafos 12、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガフオス

3 8 (Irgafos 38、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、アデカスタブ 3 2 9 K (ADK STAB 329K、旭電化製)、アデカスタブ P E P 3 6 (ADK STAB PEP 3 6、旭電化製)、アデカスタブ P E P - 8 (ADK STAB PEP-8、旭電化製)、S a n d s t a b P - E P Q (クラリアント製)、ウェストン 6 1 8 (Weston 618、G E 製)、ウェストン 6 1 9 G (Weston 619G、G E 製)、ウルトラノックス 6 2 6 (Ultranox 626、G E 製)、スミライザー G P (Sumilizer GP、住友化学製)などが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

リン系酸化防止剤として、2種類以上のリン系酸化防止剤を使用してもよい。

本発明の組成物におけるリン系酸化防止剤の配合量は、成分 (A) 1 0 0 重量部に対して、通常、0.005～2重量部、好ましくは0.01～1重量部、さらに好ましくは0.05～0.5重量部である。

【 0 0 3 8 】

リン系酸化防止剤の中では、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、テトラキス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) - 4, 4'-ビフェニレンジホスフォナイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、2- [{ 2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ [d, f] [1. 3. 2] -ジオキサホスフェピン-6-イル } オキシ] -N, N-ビス [2- [{ 2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ [d, f] [1. 3. 2] -ジオキサホスフェピン-6-イル } オキシ] エチル] エタンアミン、6- [3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロポキシ] -2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ [d, f] [1. 3. 2] -ジオキサホスフェピンが好ましい。

【 0 0 3 9 】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-、ジミリスチル-、ジステアリル-などのジアルキルチオジプロピオネート及びブチル-、オクチル-、ラウリル-、ステアリル-などのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール (例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエ

リスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエステル(例えばペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネート)などが挙げられる。

【0040】

さらに具体的には、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジブチレート、などが挙げられる。

これらの中では、ペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネートが好ましい。

【0041】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、スミライザーTPS (Sumilizer TPS、住友化学製)、スミライザーTPL-R (Sumilizer TPL-R、住友化学製)、スミライザーTPM (Sumilizer TPM、住友化学製)、スミライザーTP-D (Sumilizer TP-D、住友化学製)などが挙げられる。

イオウ系酸化防止剤として、2種類以上のイオウ系酸化防止剤を使用してもよい。

本発明の組成物におけるイオウ系酸化防止剤の配合量は、成分(A)100重量部に対して0.005~2重量部程度、好ましくは0.01~1重量部程度、さらに好ましくは0.05~0.5重量部程度とするのが望ましい。

【0042】

アミン系酸化防止剤としては、例えば、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-1,4-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-1,4-フェニレンジアミンなどが挙げられる。

【0043】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、上記(A)成分と(B)成分を含有するものであり、その製造方法としては、例えば、(A)成分を一軸もしくは二軸のスクリーン押出し機、バンバリーミキサー、ロール、各種ニーダー等で、通常、12

0℃～200℃程度で熔融混練し、(B)成分を混合する方法；(A)成分と(B)成分をドライブレンドして一軸もしくは二軸のスクリュウ押し機、パンバリーミキサー、ロール、各種ニーダー等で、通常、120℃～150℃程度で熔融混練する方法などが挙げられる。ここで、(B)成分が塊状の場合は、フェザーミル、奈良式粉碎機、エアーミル等の粉碎機で粉体状としてから混合することにより、熔融混練が簡素化されることから好ましい。

【0044】

また、前記(C)成分を(A)成分とともに熔融混練することが好ましい。

さらに、着色剤、無機フィラー、加工安定剤、耐候剤、熱安定剤、光安定剤、核剤、滑剤、離型剤、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤を本発明の熱硬化性樹脂組成物に含有させてもよい。

熱硬化性樹脂組成物をソルダーレジストに供する場合、プリント配線板の表面の導体回路をマスクするために、着色剤として、フタロシアニングリーン、カーボンブラックなどの色素、顔料等を通常、使用する。

【0045】

本発明の接着性フィルムは、熱硬化性樹脂組成物を接着剤層として含有するものであり、接着性フィルムの製造方法としては、例えば、(I)本発明の熱硬化性樹脂組成物をTダイス押し機などでフィルム状に押し成形する方法、(II)本発明の熱硬化性樹脂組成物をTダイス押し機などで支持基材にフィルム状に押し成形する方法、(III) (I)で得られたフィルムを支持基材に積層する方法、(IV)本発明の熱硬化性樹脂を有機溶媒及び／又は水に、溶解又は分散して得られる接着剤を、塗料の如く、被着体に塗工して、被着体の上に接着性フィルムを製造する方法、(V)接着剤を支持基材上に塗布、乾燥して(C)成分を除去することにより、支持基材の上に接着性フィルムを製造する方法、などが挙げられる。中でも、電気・電子部品用には、(II)、(V)で得られる接着性フィルムが好適である。

【0046】

ここで、押し成形して得られるフィルムの製造方法（例えば、上記(I)及び(II)の製造方法）についてさらに説明すると、Tダイとチルロール間の距離

(エアギャップ)は、通常、約10cm以下であり好ましくは約8cm以下、特に好ましくは約6cm以下である。エアギャップが10cm以下であるとフィルム切れや、一般に「片肉」と呼ばれるフィルムの厚みがばらつく状態が抑制される傾向にあることから好ましい。

接着性フィルムを得るための溶融混練温度としては使用する樹脂の溶融温度以上で、120℃程度以下であることが好ましく、とりわけ、90℃～110℃程度の溶融混練温度が好適である。該溶融混練温度が120℃以下であると、得られる接着性フィルムの「フィッシュアイ」が低減される傾向にあることから、好ましい。

押出成形して得られる接着性フィルムの厚みとしては、通常、5μm～2mm程度であり、好ましくは8μm～1mmである。

【0047】

次に、接着性フィルムの製造方法の例示(Ⅳ)及び(Ⅴ)に記載された接着剤について説明する。

接着剤は、有機溶媒及び／又は水(以下(D)成分という)を含有する。ここで有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メタノール、ブタノール、ポリエチレングリコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコールなどのアルコール類、塩化メチレンなどの塩素化炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素などが挙げられる。

(D)成分としては、2種類以上の(D)成分を使用してもよい。

(D)成分が有機溶媒である場合、芳香族炭化水素及びケトン類が好適に用いられる。

【0048】

(D)成分として、水を使用する場合、(A)及び(B)成分を分散させ、熱硬化性樹脂組成物としての保存安定性を向上させるために、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどの乳化分散剤を併用することが好ましい。

【 0 0 4 9 】

接着剤の製造方法としては、例えば、(A) 及び (B) 成分をそれぞれ (D) 成分に溶解又は分散したのち、混合する方法、(A) 及び (B) 成分を一括して (D) 成分に溶解又は分散する方法、乳化重合によって (A) 及び／又は (B) 成分の水性エマルジョンを製造し、(A) 及び (B) 成分の乳化水溶液の混合物を製造する方法などが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

接着剤には、前記 (C) 成分である酸化防止剤の他、例えば、無機フィラー、顔料、加工安定剤、耐候剤、熱安定剤、光安定剤、核剤、滑剤、離型剤、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤を含有していてもよい。但し熱硬化性樹脂組成物が無機フィラーを含有する場合、無機フィラーの含有量は (A) 及び (B) 成分の合計 1 0 0 重量部に対して 7 0 重量部以下が好ましい。

尚、接着剤として用いられる (A) 成分及び (B) 成分のそれぞれ分子量としては、通常、接着剤として均一溶解することが可能で、しかも、塗布が可能な粘度を与える分子量である。

接着剤を塗工して得られるの接着性フィルムの厚さとしては、約 3 μ m 程度以上であれば、接着性に優れる傾向があり、好ましくは 3 ～ 1 0 0 μ m 程度、とりわけ好ましくは 3 ～ 5 0 μ m 程度である。

【 0 0 5 1 】

本発明の接着剤における (A) 及び (B) 成分の合計重量としては、(D) 成分 1 0 0 重量部に対して、通常、1 0 ～ 1 5 0 重量部である。(A) 及び (B) 成分の合計が 1 0 重量部以上であると、本発明の熱硬化性樹脂組成物の支持基材に対する塗工性が優れる傾向にあり、(A) 及び (B) 成分の合計が 1 5 0 重量部以下の場合、(A)、(B) 及び (D) 成分からなる組成物の粘度が低下して、該接着剤を支持基材に塗工した際の塗工性に優れる傾向にあることから、好ましい。

【 0 0 5 2 】

尚、本発明に記載されている支持基材とは、例えば、4-メチルー1-ペンテン共重合体からなるフィルムなどのポリオレフィン系フィルム、酢酸セルロース

フィルム、熱硬化性樹脂組成物からなる層に接する面にシリコン系離型剤あるいはフッ素系離型剤が塗布された離型紙及び離型ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムなどが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

接着剤を用いる接着性フィルムの製造方法としては、例えば、リバースロールコーター、グラビアコーター、マイクロバーコーター、キスコーター、マイヤーバーコーター、エアナイフコーターなどのロールコーター、ブレードコーターなどを塗布したのち、そのまま静置したり、加熱送風オーブンなどで乾燥する方法などが挙げられる。

中でも、ロールコーターを用いて接着性フィルムを製造すると、薄膜から厚膜に至るまで膜の厚さを容易に制御し得ることから好適である。

【 0 0 5 4 】

本発明の積層体は、本発明の接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化してなる積層体であり、具体的には、被着体に本発明の接着剤を塗工し、溶媒を除去して接着剤層を形成したのち、必要に応じて、該被着体とは異なる被着体を積層してなる積層体；本発明の接着性フィルムの接着剤層に被着体を積層し、熱硬化したのち支持基材を剥離してなる積層体；本発明の接着性フィルムの接着剤層に被着体を積層し、支持基材を剥離したのち、必要に応じて、該被着体とは異なる被着体を積層したのち、熱硬化してなる積層体などが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

積層体を製造する際の熱硬化条件としては、通常、100℃～350℃程度、好ましくは120～300℃程度、とりわけ好ましくは160～200℃程度にて、約10分～3時間程度熱硬化する。熱硬化の温度が100℃以上であるとハング耐熱性を得るまでの熱硬化時間が短縮される傾向にあるので好ましく、また、350℃以下であると本発明の接着剤の熱劣化が少なく好ましい。

また、熱硬化する際に、加熱可能なプレス機を用いて、0～6MPaで加圧してもよい。

【 0 0 5 6 】

積層体に用いられる被着体の材料とは、例えば、本発明の接着性フィルムと接

着し得る材料である。具体的には、例えば、金、銀、銅、鉄、錫、鉛、アルミニウム、シリコンなどの金属、ガラス、セラミックスなどの無機材料；紙、布などのセルロース系高分子材料、メラミン系樹脂、アクリル・ウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン・アクリロニトリル系共重合体、ポリカーボネート系樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの合成高分子材料等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

被着体の材料として、異なる２種類以上の材料を混合、複合してもよい。また、積層体が本発明の接着性フィルムを介して、異なる２つの被着体が接着してなるものである場合、２つの被着体を構成する材料は、同じ種類の材料でも異なる種類の材料のいずれでもよい。

被着体の性状としては特に限定されないが、例えば、フィルム状、シート状、板状、繊維状などが挙げられる。

また、被着体には、必要に応じて、離型剤、メッキなどの被膜、本発明以外の樹脂組成物からなる塗料による塗膜、プラズマやレーザーなどによる表面改質、表面酸化、エッチングなどの表面処理等を実施してもよい。

被着体として、合成高分子材料及び金属の複合材料である集積回路、プリント配線板などの電子・電気部品等が好ましく用いられる。

【 0 0 5 8 】

【実施例】

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｄ）成分は以下を使用した。なおＭＦＲ（メルトフローレート）はＪＩＳ－Ｋ 7 2 1 0 に準拠し、１９０℃、２１６０ｇ荷重の条件下で測定した値を示した。

【 0 0 5 9 】

<（Ａ）成分>

A－１：田岡化学工業（株）製「タッキロール １０１」、

炭素数 1 1 のアルキル基が置換されたフェノールを主成分とする

アルキル基置換フェノールノボラック樹脂

A-2 : 荒川化学工業 (株) 製「タマノル 7508」、

アルキル基置換フェノールノボラック樹脂

A-3 : 日本石油化学 (株) 製「PP-700-MX60」

液状ポリブタジエンのフェノール変性物、

60重量%キシレン/メチルエチルケトン溶液

A-4 : 荒川化学工業 (株) 製「タマノル 759」、

アルキル基が置換されていないフェノールノボラック樹脂

A-5 : 日本石油化学 (株) 製「PP-700-300」

液状ポリブタジエンのフェノール変性物

【0060】

< (B) 成分 >

B-1 : 住友化学工業 (株) 製 エチレン-アクリル酸メチル-グリシジル

メタクリレート共重合体、

グリシジルメタクリレート含有量 5.4重量%、

アクリル酸メチル含有量 26.9重量%、

(MFR=253g/10分)

B-2 : 住友化学工業 (株) 製 エチレン-アクリル酸メチル-グリシジル

メタクリレート共重合体、

グリシジルメタクリレート含有量 11.2重量%、

アクリル酸メチル含有量 26.2重量%、

MFR=230g/10分

B-3 : 住友化学工業 (株) 製 エチレン-グリシジルメタクリレート

共重合体、グリシジルメタクリレート含有量 18.0重量%、

(MFR=350g/10分)

【0061】

< (C) 成分 >

C-1 : β - (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン

酸ステアリルエステル

(フェノール系酸化防止剤、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製
Irganox 1076)

C-2: トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト

(リン系酸化防止剤、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ製
Irgafos 168)

C-3: ペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネート

(イオウ系酸化防止剤、住友化学製 Sumilizer TP-D)

【0062】

< (E) 成分: 硬化促進剤 >

E-1: 四国化成工業 (株) 製「キュアゾール 2E4MZ」、

2-エチル-4-メチルイミダゾール

【0063】

(実施例 1~11 及び比較例 1)

接着剤を調製したのち、支持基材に接着剤を塗工し、乾燥して得られる接着性
フィルムの製造例

(1) (A) 成分含有溶液 ((A) 成分と (D) 成分の混合物) の調製

< (A-1) 溶液の調製 >

(A-1) 成分 20 重量部及びトルエン 80 重量部をフラスコに取り、80℃
で保温しながら 1 時間攪拌溶解して、20 重量%の (A-1) 成分を含有したト
ルエン溶液を得た。

< (A-2) 溶液の調製 >

(A-2) 成分 20 重量部及びアセトン 80 重量部をフラスコに取り、80℃
で保温しながら 1 時間攪拌溶解して、20 重量%の (A-2) 成分を含有したア
セトン溶液を得た。

< (A-3) 溶液の調製 >

(A-3) 成分 20 重量部及びメチルエチルケトン 80 重量部をフラスコに取
り、80℃で保温しながら 1 時間攪拌溶解して、20 重量%の (A-3) 成分を
含有したメチルエチルケトン溶液を得た。

< (A-4) 溶液の調製 >

市販されている60重量%の(A-4)成分を含有したキシレン/メチルエチルケトン溶液、PP-700-MX60を使用した。

【0064】

(2) (B)成分含有溶液((B)成分と(D)成分の混合物)の調製

<(B-1)溶液の調製>

(B-1)成分30重量部及びトルエン70重量部をフラスコに取り、80℃で保温しながら1時間攪拌溶解して、30重量%の(B)成分を含有したトルエン溶液を得た。

<(B-2)溶液の調製>

(B)成分30重量部及びトルエン70重量部をフラスコに取り、80℃で保温しながら1時間攪拌溶解して、30重量%の(B)成分を含有したトルエン溶液を得た。

【0065】

(3) (E)成分含有溶液((E)成分と(D)成分の混合物)の調製

<(E-1)溶液の調製>

(E-1)成分20重量部及びトルエン80重量部をフラスコに取り、80℃で保温しながら1時間攪拌溶解して、20重量%の(E-1)成分を含有したトルエン溶液を得た。

【0066】

(4) 接着剤の製造例

かくして得られた、(D)成分に溶解された(A)成分([A-1~A-4])、(D)成分に溶解された(B)成分([B-1~B-2])及び(D)成分に溶解された(E)成分([E-1])を、(表1~3に記載の混合比率(固形分、重量部)で、室温にて10分間攪拌・混合することにより、接着剤を得た。尚、混合比率(固形分、重量部)とは、(A)成分、(B)成分及び(E)成分のみの重量比を表し、(D)成分の重量比は反映されていない。また、混合比率(%)とは、(D)成分を含めた(A)~(E)の各成分の重量百分率を表す。

【0067】

(5) 接着性フィルム(接着前)の製造例1

上記（４）によって得られた接着剤を、マイヤーバーコーターを用いて支持基材として離型ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（ユニチカ（株）製「FF-50」、片面離型処理PETフィルム、支持基材の厚さ 50 μm ）の離型処理面に塗布し、90℃のオープンにて3分間乾燥させることにより、支持基材と接着剤層との2層からなる接着性フィルムを得た。なお、接着剤を塗工する量を調整することにより、接着剤層の厚さが4 μm 、8 μm 及び20 μm の3種類の接着性フィルムを製造した。ハンダ耐熱性試験には、接着剤層の厚さが20 μm の接着性フィルムを供した。

【0068】

（６）接着性フィルム（接着前）の製造例 2

上記（４）によって得られた接着剤を、マイヤーバーコーターを用いて支持基材としてポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（三菱化学（株）製「DIAFOIL T600E50 W07」、両面コートPETフィルム、支持基材の厚さ 50 μm ）の片面に塗布し、90℃のオープンにて3分間乾燥させることにより、接着性フィルムを得た。なお、接着剤を塗工する量を調整することにより、接着剤層の厚さが4 μm 、8 μm 及び20 μm の3種類の接着性フィルムを製造した。剥離試験には、接着剤層の厚さが20 μm の接着性フィルムを供した。

【0069】

（７）フィルム加工性

上記（５）及び（６）にて得られた、接着性フィルムの外観を目視にて観察した。結果を表1～3にまとめた。

尚、接着性フィルム外観観察の判定は下記の基準に従った。

○：接着性フィルムが透明であるもの

×：接着性フィルムが不透明であるもの

【0070】

（８）積層体の製造例及びハンダ耐熱試験

上記（５）にて得られた、接着剤層の厚さが20 μm の接着性フィルム（2層）の接着剤層の面と、プリント配線板（松下電工（株）製 片面銅張り積層板

R-1705 (FR4 プリント配線板) の配線パターンの面とを積層し、ラミネーター (大成ラミネーター (株) 製「ファーストラミネーター VA-700」) を用いて上下ロール温度 100℃、線圧 14.5 kg/cm、速度 0.5 m/分の条件にて熱圧着した。続いて熱プレスを用いて 100℃、2 MPa の条件下、10 分間熱圧着した。さらに熱プレスを用いて 180℃、2 MPa の条件下、60 分間熱硬化させた後、積層体表面の離型 PET フィルムを剥がして積層体を得た。

【0071】

<ハンダ耐熱試験>

得られた積層体を、タバイエスベック製 SOLDERABILITY TESTER EST-11 を用い、260℃ のハンダ浴へ 10 秒間浸漬した。これを 1 サイクルとして 6 サイクル繰返し後、表面外観を目視観察した。結果を表 1 ～ 3 にまとめた。

尚、ハンダ耐熱試験の判定は下記の基準に従った。

○：熱硬化した接着剤層の外観に異常（剥離、膨れ）がなく、

ハンダもぐりがないもの

×：熱硬化した接着剤層の外観に異常（剥離、膨れ）がある、

又はハンダもぐりがあるもの

【0072】

(9) 積層体の製造例及び剥離試験

上記 (6) にて得られた接着性フィルムの接着剤層の面と、樹脂付銅箔及びプリント配線板 (松下電工 (株) 製 片面銅張り積層板 R-1705 (FR4 プリント配線板)) の非配線パターンの面とを積層し、ヒートシールテスター (テスター産業 (株) 製「ヒートシールテスター TP-701-B」) を用いて上下バーから、180℃、0.1 MPa (ゲージ圧力) の圧力で 60 分間ヒートシールし、積層体を得た。得られた積層体を温度 23℃、相対湿度 50% の条件下にて 1 時間状態調製した後、積層体から 10 mm 幅 × 100 mm 長さ (接着長さ 25 mm) の試験片を切り出し、温度 23℃、相対湿度 50% の条件下にて、剥離速度 50 mm/秒、剥離角度 90° で剥離試験を実施した。結果を表 1 ～ 3 にまとめ

た。

【0073】

【表1】

| | | 実施例 | | | |
|------------------|----------------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 混合 比率 (重量) | A-1 (部) | 4 | 6 | 8 | — |
| | A-2 (部) | — | — | — | 8.8 |
| | A-3 (部) | — | — | — | — |
| | A-4 (部) | — | — | — | — |
| | B-1 (部) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | B-2 (部) | — | — | — | — |
| | E-1 (部) | — | — | — | 0.08 |
| 混合 比率 (%) | (A) 成分 | 1.1 | 1.7 | 2.1 | 2.3 |
| | (B) 成分 | 28.3 | 27.5 | 26.8 | 26.5 |
| | (D) 成分 | 70.6 | 70.8 | 71.2 | 71.2 |
| | (E) 成分 | — | — | — | 0.0 |
| 剥離 試験 | 樹脂付銅箔 (N/10mm) | 4.4 | 4.4 | 12.3 | 11.9 |
| | FR4 (N/10mm) | 14.1 | 13.3 | 16.4 | 12.3 |
| ハンダ耐熱試験 | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| フィルム加工性 | | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0074】

【表 2】

| | | 実施例 | | | |
|------------------|----------------|------|------|------|------|
| | | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 混合 比率 (重量) | A-1 (部) | — | — | — | — |
| | A-2 (部) | — | — | — | — |
| | A-3 (部) | 18.8 | 18.8 | 25 | 31.3 |
| | A-4 (部) | — | — | — | — |
| | B-1 (部) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | B-2 (部) | — | — | — | — |
| | E-1 (部) | — | 1.88 | — | — |
| 混合 比率 (%) | (A) 成分 | 5.2 | 5.0 | 6.7 | 8.1 |
| | (B) 成分 | 27.4 | 26.7 | 26.7 | 25.9 |
| | (D) 成分 | 67.4 | 67.7 | 66.7 | 65.9 |
| | (E) 成分 | — | 0.5 | — | — |
| 剥離 試験 | 樹脂付銅箔 (N/10mm) | 9.6 | 6.9 | 29.4 | 37.9 |
| | FR4 (N/10mm) | 10.3 | 9.2 | 41.0 | 41.9 |
| ハンダ耐熱試験 | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| フィルム加工性 | | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0075】

【表 3】

| | | 実施例 | | | 比較例 |
|------------------|----------------|------|------|------|------|
| | | 9 | 10 | 11 | 1 |
| 混合 比率 (重量) | A-1 (部) | — | — | — | — |
| | A-2 (部) | — | — | — | — |
| | A-3 (部) | 12.5 | 18.8 | 25 | — |
| | A-4 (部) | — | — | — | 5 |
| | B-1 (部) | — | — | — | 100 |
| | B-2 (部) | 100 | 100 | 100 | — |
| | E-1 (部) | — | — | — | — |
| 混合 比率 (%) | (A) 成分 | 3.5 | 5.2 | 6.7 | 1.4 |
| | (B) 成分 | 28.2 | 27.4 | 26.7 | 27.9 |
| | (D) 成分 | 67.2 | 67.4 | 66.7 | 70.7 |
| | (E) 成分 | — | — | — | — |
| 剥離 試験 | 樹脂付銅箔 (N/10mm) | 5.4 | 7.1 | 7.0 | 13.0 |
| | FR4 (N/10mm) | 12.0 | 12.3 | 11.9 | 15.4 |
| ハンダ耐熱試験 | | ○ | ○ | ○ | × |
| フィルム加工性 | | ○ | ○ | ○ | × |

【0076】

(実施例 12～14)

本発明の熱硬化性樹脂組成物を押出成形して得られる接着性フィルムの製造例
 <製造例 1>

B-3 (100部)、C-1 (0.1部)、C-2 (0.1部) 及び C-3 (0.05部) をドライブレンドし、Φ30mm の同方向二軸押出し機 (L/D=42) に供給し、120℃ の温度下、180rpm のスクリュウ回転数、16Kg/時間の供給速度にて溶融混練して得られたもの 95部と A-1 を 5部とをドライブレンドし熱硬化性樹脂組成物を得た。続いて、(株) 東洋精機製ラボプラ

ストミルΦ20mm押出し機T-ダイス付を用いて、押出し機シリンダー温度を100℃、T-ダイス温度を90℃、及びエアギャップは2cmに設定した。上記熱硬化性樹脂組成物を上記押出し機を用いて、約50μm厚みの接着性フィルムを作製した。

【0077】

＜製造例2＞

B-1 (100部)、C-1 (0.1部)、C-2 (0.1部)、C-3 (0.05部) 及びフェザーミルと奈良式粉碎機 (三回) にて粉碎したA-5 (10部) をドライブレンドし、Φ30mmの同方向二軸押出し機 (L/D=42) に供給し、120℃の温度下、180rpmのスクリュウ回転数、16Kg/時間の供給速度にて熔融混練し熱硬化性樹脂組成物を得た。続いて、(株) 東洋精機製ラボプラストミルΦ20mm押出し機T-ダイス付を用いて、押出し機シリンダー温度を100℃、T-ダイス温度を90℃、及びエアギャップは2cmに設定した。上記熱硬化性樹脂組成物を上記押出し機を用いて、約50μm厚みの接着性フィルムを作製した。

【0078】

＜製造例3＞

B-1 (100部)、C-1 (0.1部)、C-2 (0.1部)、C-3 (0.05部) 及びフェザーミルと奈良式粉碎機 (三回) にて粉碎したA-5 (2.5部) をドライブレンドし、Φ30mmの同方向二軸押出し機 (L/D=42) に供給し、120℃の温度下、180rpmのスクリュウ回転数、16Kg/時間の供給速度にて熔融混練し熱硬化性樹脂組成物を得た。続いて、(株) 東洋精機製ラボプラストミルΦ20mm押出し機T-ダイス付を用いて、押出し機シリンダー温度を100℃、T-ダイス温度を90℃、及びエアギャップは2cmに設定した。上記熱硬化性樹脂組成物を上記押出し機を用いて、約50μm厚みの接着性フィルムを作製した。

【0079】

押出成形して得られる接着性フィルムから得られる積層体の製造例及び剥離試験

上からアルミ箔、補強材（50 μ m厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム）、製造例1～3で得られた接着性フィルム、被着材（銅箔付基板及びプリント配線板（松下電工（株）製 片面銅張り積層板 R-1705（FR4プリント配線板））の非配線パターンの面）及びアルミ箔を順次積層し、ヒートシールテスター（テスター産業社製）にて、上部より180℃、0.5MPaの圧力で60分間保持し積層体の一部（25mm幅）を接着し、本発明の積層体を得た。

得られた積層体のアルミ箔を剥がし、温度23℃、湿度50％にて1時間静置した。その後、積層体を10mm幅×100mm長さ（接着長さ25mm）に切り出し、温度23℃、湿度50％にて接着していない部分をつかみ、剥離速度50mm/秒、剥離角度90°でピール剥離試験を実施した。

また、同様にして作成した積層体を前記と同様にハンダ耐熱試験に供した。結果は表4にまとめた。

【0080】

【表4】

| | | 実施例 | | |
|----------|----------------|--------|------|------|
| | | 1 2 | 1 3 | 1 4 |
| 混合 比率 | A-1 (部) | 5 | — | — |
| | A-5 (部) | — | 10 | 25 |
| | B-3 (部) | 95 | 100 | 100 |
| | C-1 (部) | 0.095 | 0.1 | 0.1 |
| | C-2 (部) | 0.095 | 0.1 | 0.1 |
| | C-3 (部) | 0.0475 | 0.05 | 0.05 |
| 剥離 試験 | 樹脂付銅箔 (N/10mm) | 15.3 | 14.5 | 11.9 |
| | FR4基板 (N/10mm) | 19.0 | 18.6 | 17.9 |
| ハンダ耐熱試験 | | ○ | ○ | ○ |
| フィルム加工性 | | ○ | ○ | ○ |

【0081】

(実施例 15)

＜支持基材に押出成形して得られる接着性フィルムの製造例＞

エアギャップが 4 c m、 ϕ 40mm の T-ダイを備えた押出し機をシリンダー温度を 100℃、T-ダイ温度を 90℃ に設定した。続いて、B-1 (100 部)、C-1 (0.1 部)、C-2 (0.1 部)、C-3 (0.05 部) 及びフェザーミルと奈良式粉碎機 (三回) にて粉碎した A-2 (10 部) をドライブレンドし、 Φ 30 mm の同方向二軸押出し機 ($L/D=42$) に供給し、120℃ の温度下、180 r p m のスクリー回転数、16 K g / 時間の供給速度にて溶融混練した熱硬化性樹脂組成物を、該押出し機にて溶融混練したのち、シリコン系離型剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルム (ユニチカ製 SC-38) の離型剤が塗布された面に、該熱硬化性樹脂組成物を押出成形し、約 10 μ m 厚みの熱硬化性樹脂組成物から得られる層とポリエチレンテレフタレートフィルムとの二層からなる接着性フィルムを得た。

【0082】

＜積層体の製造例＞

支持基材を含有する接着性フィルムの製造例で得られた接着性フィルムの熱硬化性樹脂組成物から得られる層に、被着体としてプリント配線板 (松下電工製 両面銅張り積層板 R-1705) を積層し、支持基材の上から 100℃、3MPa、10 分の条件で熱圧着したのち、180℃、3MPa、60 分の条件で熱硬化させて、積層体を得た。続いて、得られた積層体を温度 23℃、湿度 50% にて 1 時間静置した。その後、積層体を 10 mm 幅 \times 100 mm 長さに切り出し、温度 23℃、湿度 50% にて支持基材をつかみ、剥離速度 100 mm / 秒、剥離角度 180° でピール剥離試験を実施した。剥離強度 0.01 N / c m 以下で支持基材は剥離したが、接着性フィルムは剥離しなかった。また、同様にして作成した積層体を前記と同様にハンダ耐熱試験を実施したところ、接着剤層の外観に異常 (剥離、膨れ) は認められなかった。

【0083】

【発明の効果】

本発明の熱硬化性樹脂組成物と溶媒とからなる接着剤は、支持基材への塗布性

、操作性、流動性及びフィルム加工性に優れる。また、本発明の接着性フィルムは、薄膜においても接着性に優れる。さらに、該接着性フィルムに被着体を積層し熱硬化せしめると、接着性及びハンダ耐熱性に優れ、接着剤層が低弾性率である積層体を得られる。

このような優れた特性を利用して、本発明の積層体は、例えば、半導体封止材料、太陽電池やE L（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／基板間のダイボンディングシート及び基板間の層間絶縁層、プリント配線板のソルダーレジストなどに使用し得る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フィルム加工性およびハンダ耐熱性に優れた接着性フィルムを与える熱硬化性樹脂組成物を提供する。

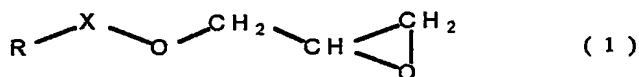
【解決手段】 下記（A）および（B）成分を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

（A）：アルキル置換基を有するフェノールノボラック、二重結合を含む脂肪族化合物のフェノール付加物、及び二重結合を含む脂環式化合物のフェノール付加物からなる群から選ばれる少なくとも1種のフェノール樹脂

（B）：下記（b₁）と（b₂）とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

（b₁）エチレン及び／又はプロピレン

（b₂）下記一般式（1）で表される単量体



（式中、Rは二重結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を表し、該炭化水素基には、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基が置換していてもよい。Xは単結合又はカルボニル基を表す。）

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2002-193077 |
| 受付番号 | 50200967235 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成14年 7月 5日 |

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002093

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100093285

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学
知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】

久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】

100094477

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学
知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】

神野 直美

【選任した代理人】

【識別番号】

100113000

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学
知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】

中山 亨

【選任した代理人】

【識別番号】

100119471

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友
化学知的財産センター株式会社

【氏名又は名称】

榎本 雅之

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.